

published on May 21, 1999

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-135120

(43) 公開日 平成11年(1999) 5月21日

(51) Int.Cl.⁶H 01 M 4/58
4/02
4/04
10/40

識別記号

F I

H 01 M 4/58
4/02
4/04
10/40D
A
Z

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号

特願平9-293896

(22) 出願日

平成9年(1997)10月27日

(71) 出願人 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72) 発明者 赤木 陸一

和歌山県和歌山市湊1334番地 花王株式会
社研究所内

(72) 発明者 鈴木 淳

和歌山県和歌山市湊1334番地 花王株式会
社研究所内

(72) 発明者 梶浦 嘉夫

和歌山県和歌山市湊1334番地 花王株式会
社研究所内

(74) 代理人 弁理士 育山 葉 (外2名)

(54) 【発明の名称】 非水系二次電池用負極材料

(57) 【要約】

【課題】 高電圧、高容量および良好な充放電サイクル特性をもつ新規な非水電解質二次電池用負極材料とその製造方法。

【解決手段】 負極活性物質としてリチウムイオンを挿入・放出する周期律表 I I I B, I V B, V B 族から選ばれた1種又は2種以上の単体又はその化合物を導電性炭素で被覆した複合粒子、正極活性物質として遷移金属を構成元素として含む金属酸化物、電解質として有機溶媒にリチウム化合物を溶解させた、又は高分子にリチウム化合物を固溶或いはリチウム化合物を溶解させた有機溶媒を保持させたリチウムイオン導電性の非水電解質を用いる。上記の正極、負極及び電解質を同時に組み合わせて用いることにより、高電圧、高容量および良好な充放電サイクル特性をもつ非水系二次電池が得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極と負極とを有する非水系二次電池において、少なくとも負極活性物質がリチウムイオンを挿入・放出する1種又は2種以上の周期律表ⅢIB、ⅣB、VB族から選ばれた元素(Siを除く)の単体又はその化合物と、炭素質材料とからなる複合粒子であることを特徴とする非水系二次電池用負極材料。

【請求項2】 上記周期律表ⅢIB族元素としてB、Al、Ga、In及びTlからなる群、ⅣB族元素としてGe、Sn及びPbからなる群、VB族元素としてAs、Sb及びBiからなる群から選ばれた1種又は2種以上の元素の単体又はその化合物を用いることを特徴とする請求項1記載の非水系二次電池用負極材料。

【請求項3】 上記元素の単体又はその化合物を複合粒子中に20～95重量%含むことを特徴とする請求項1記載の非水系二次電池用負極材料。

【請求項4】 上記複合粒子がさらに導電性を付与する導電性金属を含むことを特徴とする請求項1～3のいずれか一つに記載の非水系二次電池用負極材料。

【請求項5】 周期律表ⅢIB、ⅣB、VB族から選ばれた1種又は2種以上の元素(Siを除く)の単体又はその化合物粉末と熱処理により炭化可能な樹脂材料との分散混合物としてなる複合材料を、非酸化雰囲気下400～1200°Cで熱処理し、機械的に微粉碎することにより上記元素の単体又はその化合物と炭素質材料とからなる複合粒子を得ることを特徴とする非水系二次電池用負極材料の製造方法。

【請求項6】 上記複合材料において、熱処理により炭化可能な樹脂材料と分散混合する元素の単体又はその化合物粉末として、平均粒子径が1～30μmの粉末を用いることを特徴とする請求項4記載の非水系二次電池用負極材料の製造方法。

【請求項7】 少なくとも周期律表ⅢIB、ⅣB、VB族から選ばれた1種又は2種以上の元素(Siを除く)の単体又はその化合物と炭素質材料とからなる複合粒子を負極活性物質とし、遷移金属を構成元素として含む金属酸化物を正極活性物質とし、有機溶媒にリチウム化合物を溶解させた、又は高分子にリチウム化合物を固溶あるいはリチウム化合物を溶解させた有機溶媒を保持させたリチウムイオン導電性の非水電解質を電解質として用いることを特徴とする非水系二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、非水系二次電池に関するものであり、さらに詳しくは非水系用二次電池用負極材料に関する。

【0002】

【従来の技術】 3V級の電圧をもつ非水系二次電池においては、負極活性物質として、金属リチウム、正極活性物質としてCo、Mn、Niに代表される遷移金属の酸化物

10

20

30

40

50

を用いる方法が代表的である。しかし、負極に金属リチウムを用いると、充放電中に金属リチウムが樹枝状の形態(デンドライト)で成長するため内部でショートしたり、またデンドライトの活性が高く発火の危険性があるなどの問題がある。そのため、金属リチウムに代わる活性物質としてリチウムイオンを挿入・放出することのできる焼成炭素質材料が負極として実用化されている。しかしながら、炭素材料は体積当たりの充放電容量が低いという欠点を持っている。

【0003】 体積当たり高い充放電容量が期待できる負極活性物質として、1) TiS_x、LiTiS_x (米国特許第3983476号)などの遷移金属カルコゲン化合物、2) ルチル構造の遷移金属酸化物、例えば、WO₃ (米国特許第4198476号)、3) Li_xFe₂O₃などのスピネル化合物 (特開昭58-220362号)、4) 電気化学的に合成されたFe₂O₃のリチウム化合物 (米国特許第4464447号)、Fe₂O₃のリチウム化合物 (特開平3-112070号)、Nb₂O₅ (特開昭62-59412号、特開平2-82447号)、酸化鉄、FeO、Fe₂O₃、Fe₃O₄、酸化コバルト、CoO、Co₂O₃、Co₃O₄ (特開平3-291862号)などの遷移金属酸化物が知られている。一方、5) リチウムと合金を形成することが知られているSn、Cd (Proceedings of the Electrochemical Society, 87-1, 1987) Al (Solid State Ionics, 20, 1986)、Si、Pb、Bi、Sb (Proceedings of the Electrochemical Society, 87-1, 1987) 及びこれらのリチウムとの合金 (例えば特開平7-29602号)が提案されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記のSn、Cd、Al、Si、Pb、Bi、Sb及びこれらのリチウムとの合金は、特に高電流密度 (例えば、1mA/cm²以上)において容量が低くかつ充放電時のサイクル寿命が短いという問題がある。また上記1)～5)の負極活性物質の電極電位は金属リチウムの電極電位に対して貴であり、そのためこれら負極活性物質を負極として正極と組み合わせ電池を構成すると、その電池の作動電圧は負極活性物質に金属リチウムを用いた場合に比べ低くなるという問題がある。そこで本発明の目的は、1) 可逆的なリチウムイオンの挿入・放出が可能で高容量を与える負極活性物質と2) 上記負極活性物質の製造方法を提供し、さらに3) 高電流密度での充放電においても、3～4Vの高電圧、高容量、良好な充放電特性およびサイクル寿命をもつ非水系二次電池を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】 上記の第1の目的を達成

するため、本発明の負極活物質は、少なくともリチウムイオンを挿入・放出する1種又は2種以上の周期律表ⅠⅠB、ⅠVB、VB族から選ばれた元素(Siを除く)の単体又はその化合物と炭素質材料とからなる複合粒子であることを特徴とする。ここで上記複合粒子とは、上記元素の単体又はその化合物を炭素質材料で被覆したものである。また上記複合粒子がさらに導電性金属を含むことを特徴とする。第2の目的は、上記元素の単体又はその化合物と、熱処理により炭化可能な樹脂材料との分散混合物としてなる複合材料を非酸化雰囲気下400～1200°Cで熱処理し、機械的に微粉碎することにより炭素質材料で被覆した複合粒子を製造する方法により達成される。さらに第3の目的は、本発明の複合粒子を負極活物質とし、遷移金属を構成元素として含む金属酸化物を正極活物質とし、有機溶媒にリチウム化合物を溶解させた、又は高分子にリチウム化合物を固溶或いはリチウム化合物を溶解させた有機溶媒を保持させたリチウムイオン導電性の非水電解質を電解質として電池を構成することにより達成される。導電性炭素との複合化により負極活物質の導電性が向上し、さらにリチウムイオンの挿入・放出が円滑に進行し、活物質利用率の向上や電池の内部抵抗の減少等の効果がもたらされ、高電圧、高容量かつサイクル特性に優れた非水電解質二次電池を得ることができる。

【0006】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明では、周期律表ⅠⅠB族のB、Al、Ga、In及びTiからなる群、ⅠVB族のGe、Sn及びPbからなる群、VB族のAs、Sb及びBiからなる群から選ばれた1種又は2種以上の単体又はその化合物を用いる。単体としては好ましくは、Bi、Al、Snである。化合物としては、リチウムイオンの挿入・放出が可能であれば良く、InBi、Bi、In₂、BiIn₂、InSb、InAs、InP、InN、GaSb、GaAs、GaP、GaN、Tl₂Sb、Sb、Tl₂、Bi、Tl、Al₂Sb等の化合物半導体が挙げられる。

【0007】また、本発明に用いる導電性金属とは、Cu、Au、Ag等貴金属やFe、Co、Ni等遷移金属である。

【0008】また、本発明の樹脂材料としては、熱処理により炭化し、かつ炭化したものが導電性を有する材料であれば特に限定されるものではないが、具体例を挙げれば、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエスチル樹脂、フラン樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、アルキド樹脂、キシレン樹脂等の熱硬化性樹脂をそのまま又はブレンドもしくは変性したもの、ナフタレン、アセナフタレン、フェナントレン、アントラセン、トリフェニレン、ビレン、クリセン、ナフタセン、ビセン、ペリレン、ペンタフェン、ペンタエン等の縮合系多環炭化水素化合物、その誘導体、あるいは、これらの混合物を主成

分とするピッチ等が挙げられる。

【0009】炭素質材料が主成分となると容量が小さくなり、また逆に少なすぎると十分な導電性が得られないため、上記元素の単体又はその化合物の複合粒子における含有量は20重量%以上が望ましく、さらに望ましくは40重量%以上、95重量%以下である。

【0010】本発明の負極活物質の製造方法としては、下記の方法が挙げられるが、これに限定されるものではない。ⅠⅠB、ⅠVB、VB族の元素(Siを除く)

10から選ばれた単体又はその化合物の粉末の1種又は2種以上を、熱処理により炭化可能な樹脂材料に分散させ、混合し、上記元素の単体又はその化合物の粉末と上記樹脂材料との複合材料を調製する。上記元素の単体又はその化合物の粉末としては、平均粒子径が1～30μmの粉末を用いることが望ましい。上記複合材料を非酸化雰囲気で、好ましくは窒素、アルゴンガス中で焼成する。400°C未満では炭化が不十分であり、1200°Cを超えると充放電に閥与しない添加した単体又はその化合物の炭化物が生成するため、いずれも容量が低下する。そのため焼成温度は400°C～1200°Cが望ましい。また、熱処理時間は0.1時間以上が望ましい。焼成後は振動ミル等を用い、機械的に微粉碎する。このようにして作製した複合粒子に接着剤を加えて混練し、ステンレス網に塗布し負極とする。

【0011】さらに導電性を付与する導電性金属としてCu、Au、Ag等の貴金属やFe、Co、Ni等の遷移金属を含む複合粒子は、以下に述べるいずれかの方法によって作製できる。すなわち、1) 上記導電性金属の粉末から選ばれた少なくとも1種を上記炭化可能な樹脂

30材料に添加後焼成する、あるいは、2) 上記元素の単体又はその化合物と炭素質材料からなる複合粒子を接着剤を加えて混練し、上記導電性金属の箔の上に塗布し、非酸化雰囲気で所定の温度で熱処理する。2) の方法では、導電性金属箔表面の導電性金属が熱処理により複合粒子中に拡散し、新たに導電性金属を含む複合粒子を作製できる。複合粒子中の導電性金属の量は、炭素質材料と合わせて5重量%以上、60重量%以下であることが望ましい。

【0012】本発明の正極活物質として用いられる正極材料は、従来公知の何れの材料も使用でき、例えば、Li_xCoO₂、Li_xNiO₂、MnO₂、LiMnO₂、Li_xMn₂O₄、Li_xMn_{2-x}O₄、α-V₂O₅、TiS₂等が挙げられる。

【0013】本発明に使用される非水電解質は、有機溶媒にリチウム化合物を溶解させた非水電解液、又は高分子にリチウム化合物を固溶或いはリチウム化合物を溶解させた有機溶媒を保持させた高分子固体電解質を用いることができる。非水電解液は、有機溶媒と電解質とを適宜組み合わせて調製されるが、これら有機溶媒や電解質はこの種の電池に用いられるものであればいずれも使用

可能である。有機溶媒としては、例えばプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、メチルフルメイト、ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1-3ジオキソフラン、4-メチル-1, 3-ジオキソフラン、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、バレオニトリル、ベンゾニトリル、1, 2-ジクロロエタン、4-メチル-2-ペンタノン、1, 4-ジオキサン、アニソール、ジグライム、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等である。これらの溶媒はその1種を単独で使用することができるし、2種以上を併用することもできる。電解質としては、例えばLiClO₄、LiAsF₆、LiPF₆、LiBF₄、LiB(C₆H₅)₂、LiCl、LiBr、LiI、LiCH₂SO₃、LiCF₃SO₃、LiAlCl₄等が挙げられ、これらの1種を単独で使用することができるし、2種以上を併用することもできる。

【0014】本発明に使用される高分子固体電解質は、上記の電解質から選ばれる電解質を以下に示す高分子に固溶させたものを用いることができる。例えば、ポリエチレンオキサイドやポリプロピレンオキサイドのようなポリエーテル鎖を有する高分子、ポリエチレンサクシネート、ポリーカプロラクタムのようなポリエステル鎖を有する高分子、ポリエチレンイミンのようなポリアミン鎖を有する高分子、ポリアルキレンスルフィドのようなポリスルフィド鎖を有する高分子が挙げられる。また、本発明に使用される高分子固体電解質として、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン共重合体、ポリエチレンオキサイド、ポリアクリロニトリル、ポリプロピレンオキサイド等の高分子に上記非水電解液を保持させ上記高分子を可塑化させたものを用いることができる。

【0015】

【実施例】以下、実施例を用いて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はかかる実施例に限定されるものではない。

【0016】実施例1. ビスマス粉末とフェノール樹脂を当重量混合攪拌し、80°Cで3日間硬化させた。ここで用いたフェノール樹脂はクレゾール(ムクレゾール含有率38%)150部に30%ホルムアルデヒド水溶液135部と25%アンモニア水7.5部を混合し、85°Cで105分加熱後、減圧蒸留で水を除いたもの用いた。得られたビスマス含有フェノール樹脂硬化物を1100°Cで3時間焼成し、乾式粉碎後、テフロンを結着剤とし、20mm×15mmのSUS製メッシュに塗布したビスマス-カーボン複合粒子を負極として使用した。

正極は次の様にして作製した。炭酸リチウムLi₂CO₃と炭酸コバルトCo₂CO₃等をモル比で秤量し、イソブロピルアルコールを用いてボールミルで湿式混合した後、溶媒を蒸発させて800°C1時間で仮焼きを行なう。仮焼粉を振動ミルで再粉碎した後、成型圧1.3t^{on/cm²}で直径16mm厚さ0.5mmのペレットに加圧成型した後、800°Cで10時間焼成したものを正極とした。電解液はエチレンカーボネートとジメチルカーボネートの体積比1:1混合溶媒に六フッ化リニウムLiPF₆を1モル/1溶解したものを用いた。この様にして作製されたコイン電池を室温で一昼夜放置エージングした後、1.5mAの定電流により、4.2V~2.5Vの範囲で定電流充放電試験を行った。結果を表1に示す。放電電位は3.1Vで一定電位をとり、ビスマス-カーボン複合粒子は負極活物質として適した特性をもつことが判明した。

【0017】実施例2. 実施例1と同様にアルミニウム粉末とフェノール樹脂を等重量混合攪拌し、80°Cで3日間硬化させた。アルミニウム含有フェノール樹脂硬化物を1100°Cで3時間焼成し、乾式粉碎後、テフロンを結着剤とし、SUS製メッシュに塗布したアルミニウム-カーボン複合粒子を電極とし使用した。実施例1に示した正極を用いて、コイン電池を組み、1.5mAの定電流で充放電評価を行った。放電電位は3.4Vで一定電位をとり、アルミニウム-カーボン複合粒子は負極活物質として適した特性をもつことが判明した。

【0018】実施例3. 実施例1同様に錫粉末とフェノール樹脂を等重量混合攪拌し、80°Cで3日間硬化させた。錫含有フェノール樹脂硬化物を1100°Cで3時間焼成し、乾式粉碎後、テフロンを結着剤とし、SUS製メッシュに塗布した錫-カーボン複合粒子を電極として使用した。実施例1に示した正極を用いて、コイン電池を組み、1.5mAの定電流で充放電評価を行った。放電時の平均電位は3.2Vで一定電位をとり、錫-カーボン複合粒子は負極活物質として適した特性をもつことが判明した。

【0019】比較例1. 実施例1で用いたフェノール樹脂そのものを80°Cで3日間硬化させた。このフェノール樹脂硬化物を1100°Cで3時間焼成して得られたカーボンを、乾式粉碎後、テフロンを結着剤とし、SUS製メッシュに塗布し負極とした。ビスマス-カーボン複合粒子同様、実施例1に示した正極を用いて、コイン電池を組み、1.5mAの定電流で充放電評価を行った。このとき得られた放電容量は3~4mA·hと低く、またビスマス-カーボン複合粒子を用いた場合と異なり一定電位での充放電特性も示さなかった。

【0020】比較例2. グラファイト粉末を比較例1と同様にテフロンを結着剤として、SUS製メッシュに塗布し負極とした。実施例1に示した正極を用いて、コイン電池を組み、1.5mAの定電流で充放電評価を行っ

た。
【0021】

7

8

* 【表1】	
* 放電容量 (mA h)	
実施例 1	7 2
実施例 2	2 1
実施例 3	3 3
比較例 1	4
比較例 2	1 2

【0022】

【発明の効果】以上述べた様に、本発明はリチウム導電性の非水電解質を用いる非水系二次電池において、少なくとも負極活性物質としてリチウムイオンを挿入・放出する周期律表 I I I B、I V B、V B族から選ばれた1種又は2種以上の単体又はその化合物と導電性炭素からなる複合粒子、正極活性物質として遷移金属を構成元素とし

て含む金属酸化物、電解質として有機溶媒にリチウム化合物を溶解させた、又は高分子にリチウム化合物を溶解或いはリチウム化合物を溶解させた有機溶媒を保持させたリチウムイオン導電性の非水電解質を組み合わせて用いることにより、高電圧、高容量および良好な充放電サイクル特性をもつ非水系二次電池が得られる。

10

This Page Blank (uspto)